

На правах рукописи

Жидков Иван Сергеевич

Электронное строение и радиационно-оптические свойства  
свинцово-силикатных стекол

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор  
**Чолах Сеиф Османович**

Научный консультант кандидат технических наук, доцент  
**Зацепин Анатолий Фёдорович**

Официальные оппоненты: **Арбузов Валерий Иванович,**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ОАО Научно-исследовательский и технологический  
институт оптического материаловедения ВНЦ «ГОИ  
им. С. И. Вавилова»,  
начальник лаборатории лазерных стекол – главный  
конструктор направления

**Полисадова Елена Фёдоровна,**  
кандидат физико-математических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Национальный  
исследовательский Томский политехнический  
университет»,  
доцент кафедры лазерной и световой техники

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт химии твердого тела Уральского  
Отделения Российской академии наук

Защита состоится «4» июля 2014 года в 15 ч 00 мин. на заседании диссертационного  
совета Д **212.285.02** на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу:  
г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, ауд. I (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский  
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и на  
сайте <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан

2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.ф.-м.н., профессор

Пилипенко Г.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Фундаментальной проблемой физики конденсированного состояния является исследование радиационных дефектов и электронных состояний в твердотельных материалах. К настоящему времени радиационные дефекты и электронные возбуждения, возникающие под действием высокоэнергетических излучений, достаточно подробно исследованы в щелочно-галогенидных кристаллах [1-3] и простых оксидах ( $\text{BeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) [4-5]. Разнообразие типов структурных нарушений, механизмов дефектообразования и сложность идентификации их природы в настоящее время не позволяют в полной мере описать свойства конкретных точечных дефектов и электронных возбуждений в материалах сложного состава. Следует подчеркнуть, что радиационные дефекты в аморфных матрицах менее изучены по сравнению с кристаллами, а понимание закономерностей дефектообразования в неупорядоченных матрицах является самостоятельной проблемой.

Отсутствие дальнего порядка в аморфных материалах проявляется в континуальных нарушениях трансляционной симметрии с доминированием статических искажений атомной сетки [6]. Неупорядоченность атомного строения стекол, в свою очередь, приводит к высокой плотности локализованных электронных состояний в «хвостах» разрешенных энергетических зон. Указанные состояния определяют специфику целого комплекса электронных и оптических свойств некристаллических структур, включая механизмы термо- и фотоактивируемой проводимости, поведение границ щели подвижности, спектрально-люминесцентные характеристики, а также совокупность электронно-эмиссионных параметров. Знание и учет особенностей спектра электронных состояний вблизи краев энергетических зон становится определяющим фактором при создании и использовании новых перспективных материалов для микро- и оптоэлектроники, оптики и нанофотоники, т.е. в тех областях, где принципиальную роль играют квантово-размерные эффекты.

При разработке оптических приборов и систем используются разнообразные стекла, различающиеся как по оптическим, так и механическим характеристикам, а

также по радиационной стойкости, термическим свойствам и технологическим параметрам качества. Высокая степень интеграции и миниатюризации компонентов электронно-оптических устройств, характерная для современного приборостроения, предъявляет особые требования к совместимости отдельных элементов одновременно по оптическим и электронным свойствам. Необходимость комбинирования разных оптических и электронных характеристик в составе одного прибора ставит новые задачи по изучению соответствующих свойств широко применяемых материалов.

Свинцово-силикатные стекла являются основой не только для создания оптических сред, волоконных световодов, но и для изготовления электронно-оптических преобразователей типа микроканальных пластин [7-10]. В связи с интенсивным развитием современных технологий постоянно возрастают требования к чистоте и однородности образцов. Помимо этого, современные потребности ядерной энергетики, радиационного материаловедения, а также развитие элементной базы электронно-оптических приборов и систем, работающих в интенсивных радиационных полях, определяют актуальность изучения свойств, динамики формирования и энергетического строения стабильных и короткоживущих дефектов в матрице объекта.

**Цели и задачи диссертационной работы.** Целью данной работы является комплексное изучение природы и закономерностей образования радиационных дефектов и локализации электронных возбуждений в свинцово-силикатных стеклах при воздействии как корпускулярного, так и фотонного излучения.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучение рентгеноспектральных свойств и закономерностей формирования энергетической структуры свинцово-силикатных стекол в широкой области составов.
2. Комплексное исследование люминесцентных характеристик модельных и промышленных свинцово-силикатных систем.
3. Исследование закономерностей формирования собственных дефектов матрицы стекла под воздействием корпускулярного излучения.

4. Изучение влияния легирования оксидом бериллия на структуру, люминесцентно-оптические свойства и радиационно-оптическую устойчивость модельных свинцово-силикатных стекол.

**Научная новизна.** Изучено влияние воздействия пучков электронов и нейтронов на оптические и люминесцентные свойства двойных стекол системы  $\text{PbO-SiO}_2$  в широкой области составов, а также промышленных стекол класса ТФ и стекол новой трёхкомпонентной системы  $\text{BeO-PbO-SiO}_2$ . Впервые получены следующие результаты:

1. Комбинацией экспериментальных и теоретических методов уточнен вклад кислородных состояний в края энергетических зон силикатов свинца в широкой области составов.

2. На основе корреляции вклада кислородных состояний и концентрационных зависимостей полос люминесценции предложена схема излучательной релаксации с участием переходов  $\text{Pb}6p \rightarrow \text{Pb}6s$  и  $\text{Pb}6p \rightarrow \text{O}2p$ .

3. Впервые получен и исследован комплекс электронно-оптических свойств, позволяющий установить природу, структуру и механизм релаксации короткоживущих дефектов, образующихся при воздействии мощным электронным пучком в свинцово-силикатных стеклах.

4. Установлена роль Be в тройной систем  $\text{BeO-PbO-SiO}_2$ . На основе структурно-энергетической модели интерпретирован комплекс люминесцентно-оптических, рентгеноэлектронных и радиационных свойств. В рамках модели предложен механизм повышения радиационно-оптической устойчивости стекол  $\text{BeO-PbO-SiO}_2$  по отношению к нейтронному воздействию.

**Научная и практическая ценность работы** определяется совокупностью полученных в диссертационной работе результатов:

– понимание природы и свойств и релаксации электронных возбуждений (ЭВ) в свинцово-силикатных стеклах создает основу для разработки радиационно-стойких защитных окон и оптических электронных приборов, подвергающихся воздействию радиационных полей;

– представления об особенностях радиационного дефектообразования в

оптических стеклах усовершенствуют технологическую базу для создания новых радиационно-стойких функциональных материалов оптоэлектроники и активных оптических сред;

– предложенные новые радиационно-стойкие составы на основе системы BeO-PbO-SiO<sub>2</sub> могут быть использованы при конструировании радиационной защиты и оптоэлектронных приборов, работающих в смешанных корпускулярно-фотонных полях.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Трансформация ближнего порядка в структуре модельных стекол PbO-SiO<sub>2</sub> при переходе в многосвинцовую область, определяемая изменением соотношения фрагментов Pb – O – Si и Pb – O – Pb, приводит к смешиванию электронных Pbbs- и NBO2p-состояний в верхней части валентной зоны.

2. Воздействие импульсных пучков электронов приводит в стеклах PbO-SiO<sub>2</sub> к формированию короткоживущих и стабильных центров окраски, которые образуются вследствие кратковременного нарушения связи NBO – Pb и пространственного разделения, термализации и последующей стабилизации возбужденных электронов и дырок в хвостах локализованных состояний.

3. Структурно-энергетическая модель стеклообразной системы BeO-PbO-SiO<sub>2</sub>, основанная на представлении, что BeO проявляет двойственную функцию: в области малых концентраций формируются структурные единицы [BeO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>/Pb<sup>2+</sup>, при содержании более 15 мол. % BeO образуются трёхкоординированные атомы кислорода, что обеспечивает сложную модификацию энергетического спектра электронных состояний стекла.

4. Эффект повышения радиационной стойкости к корпускулярному воздействию PbO-SiO<sub>2</sub> стекол при легировании оксидом бериллия обеспечивает сохранение области оптической прозрачности, степени структурного беспорядка и определяется внедрением и стабилизацией [BeO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup> тетраэдров в полимеризованную кремнекислородную подрешетку стекла.

**Степень достоверности и апробация результатов** обеспечивается применением современного аттестованного оборудования, надежной статистикой

экспериментов, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласием с литературными данными и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается обоснованностью допущений, а также согласованностью с экспериментальными результатами.

Основные результаты обсуждались на следующих конференциях: 17-ой и 20-ой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-17 и ВНКСФ-20 (Екатеринбург, 2011; Ижевск, 2014); 3-ем Российско-немецком передвижном семинаре Synchrotron Radiation for Physics and Chemistry of Nanomaterials (Москва-Екатеринбург-Новосибирск, 2011); 15-ой Международной конференции по радиационной физике и химии RPC-15 в рамках III международного конгресса по радиационной физике, сильноточной электронике и модификации материалов (Томск, 2012).

Работа выполнена на кафедре электрофизики Уральского Федерального Университета при поддержке грантов РФФИ 09-02-00493 «Короткоживущие радиационные дефекты и электронные состояния в свинцово-силикатных неупорядоченных матрицах» и 12-08-00852 «Влияние потоков ускоренных частиц на электрофизические и функциональные свойства свинцово-силикатных материалов», Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «У.М.Н.И.К.».

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 9 печатных работах, из них 4 статьи в рецензируемых журналах и 5 тезисов в сборниках трудов конференций.

**Личный вклад автора.** Постановка задачи и определение направлений исследования были проведены автором совместно с научным руководителем С.О. Чолахом и научным консультантом А.Ф. Зацепиным.

Расчеты энергетического строения кристаллических соединений системы  $\text{PbO-SiO}_2$  проведены совместно с Н.А. Скориковым. Измерения с применением синхротронного излучения проведены на источнике ALS (Advanced Light Source) в Беркли (США) научной группой Э.З. Курмаева и в лаборатории HASYLAB (DESY,

Гамбург) В.А. Пустоваровым.

Все измерения с применением лабораторного оборудования выполнены лично автором. Автор внес определяющий вклад в планирование совместных экспериментов, обработку, анализ, интерпретацию полученных данных. Обобщение результатов диссертационного исследования, формулировка выводов и защищаемых положений принадлежат лично автору.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, библиографии. Общий объём диссертации состоит из 171 страницы, включая 78 рисунков и 13 таблиц. Библиография включает 157 наименований на 17 страницах.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность исследования; сформулированы цель исследований и определены решаемые задачи; сформулированы основные положения, выносимые на защиту; указаны научная новизна и практическая ценность работы.

В **первой главе** рассмотрены особенности структуры и электронно-оптические свойства, а также радиационная устойчивость свинцово-силикатных стекол по отношению к различным видам излучения.

Анализ литературных данных показывает, что воздействие ионизирующего излучения приводит к возникновению парамагнитных центров окраски, возникающих на состояниях ионов свинца. Однако нехватка информации об энергетическом строении свинцово-силикатных стекол и детальных экспериментальных данных не позволяет интерпретировать механизмы образования радиационно-индуцированных центров, процессов генерации и релаксации электронных возбуждений.

Стабильные дефекты сетки стекла возникают при воздействии интенсивной радиации. Исследования структурных нарушений свидетельствуют о высокой радиационной стойкости материала. Под действием потоков быстрых нейтронов и электронов, мощного рентгеновского и гамма-излучения образуются преимущественно точечные дефекты, связанные с локализацией носителей заряда на



состояниях свинца. Информация о люминесцентных свойствах многокомпонентных свинцово-силикатных стекол носит неполный характер и требует пристального изучения для выяснения природы и процессов релаксации ЭВ.

Во **второй главе** приведены описания объектов исследования и условиях их синтеза, а также измерительных установок и экспериментальных методик.

Бинарные свинцово-силикатные стекла, синтезированные из химически чистых реактивов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{PbO}$  при  $T = 1300 - 1450$  °С. Содержание  $\text{PbO}$  варьировалось от 20 до 80 мол. %. Стекла двойной системы использовались в работе как модельные стекла, на основе которых изучались закономерности локализации электронных возбуждений и дефектообразования, общие для всей системы соединений.

Многокомпонентные промышленные стекла класса тяжелых флинтгов (ТФ), содержание свинца в которых варьируется от 20 до 40 мол. %. Основой современных оптических стёкол типа тяжёлых флинтгов является тройная система из окислов кремния, свинца и калия  $\text{K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ . Стекла серии ТФ - 100 обладают повышенной радиационной устойчивостью, которая достигается введением в их состав окиси церия  $\text{CeO}_2$ , предотвращающей образование центров окраски.

В качестве третьей группы объектов для исследований была предложена новая трехкомпонентная система  $\text{BeO-PbO-SiO}_2$  с содержанием  $\text{BeO}$  от 1 до 30 мол. %. Образцы изготавливались из химически чистых ( $\text{SiO}_2$ ) и особо чистых реактивов ( $\text{BeO}$  и  $\text{PbO}$ ). Для полной гомогенизации стекла и его осветления расплавы выдерживались в течение часа при температуре 1500 °С. После варки стекло подвергалось отжигу при 500 °С для снятия остаточных напряжений. Аморфность лабораторно изготовленных образцов подтверждалась рентгенодифракционными исследованиями. Бинарные и многокомпонентные лабораторные стекла предоставлены научным консультантом А.Ф. Зацепиным.

Облучение двухкомпонентных и промышленно изготовленных образцов электронами с энергией 10 МэВ и флюенсом  $1,2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  осуществлялось в Уральском Федеральном Университете на микротроне М-20. Плотность потока электронов составляла  $10^{13} \text{ см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$ . Образцы крепились на алюминиевый радиатор и

закреплялись сверху алюминиевой пластиной, что обеспечивало охлаждение образцов с двух сторон. Температура образцов в ходе облучения не превышала 330 К.

Облучение образцов быстрыми нейтронами проводилось в Институте Реакторных Материалов. Энергетический спектр нейтронов близок к спектру деления, средняя энергия нейтронов составляла  $\sim 1$  МэВ. Интегральный поток нейтронов составлял  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Температура образцов в процессе облучения не превышала 320 К. После облучения образцы выдерживались до спада наведённой активности до необходимого уровня.

В Главе 3 содержатся результаты исследований радиационно-оптических свойств промышленных многокомпонентных стекол ТФ методами оптической и люминесцентной спектроскопии.

Результаты исследований многокомпонентных свинцово-силикатных стекол серий ТФ, ТФ-100 и ТФ-200 показали, что указанные стекла характеризуются интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой и ближней ультрафиолетовой (УФ) области. Спектрально-люминесцентные свойства стекол данного класса сложным образом зависят от большого числа факторов, таких как условия возбуждения и температура, а также состав матрицы и тип легирующих микродобавок, определяющих комплекс их радиационно-оптических свойств.

Спектр низкотемпературной ФЛ стекол при  $T = 10$  К содержит три полосы 2,2; 2,8 и 3,0 эВ, возбуждаемые фотонами с энергиями 4,1 и 4,7 эВ и характеризующиеся сложной кинетикой затухания с длительностью порядка сотен пс. В интервале  $10 \div 300$  К температурное тушение ФЛ стекол аналогично другим стеклообразным системам не подчиняется известному закону Мотта для внутрицентровых излучательных переходов.

Природа наблюдаемой ФЛ стекол класса ТФ предварительно может быть связана с центрами типа собственных электронных состояний свинцово-силикатных матриц с неэквивалентной локальной структурой. Сравнение спектрально-кинетических и температурных характеристик полосы 3,0 эВ с литературными данными [11, 12] позволяет предполагать, что свечение в данной области

обусловлено ионами  $Pb^{2+}$ , взаимодействующими с ионами  $K^+$ , всегда присутствующими в составе стекол данного класса.

Облучение стекол пучками электронов с энергией 10 МэВ приводит к образованию стабильных и короткоживущих центров окраски, а также к сдвигу края фундаментального поглощения и росту энергии Урбаха, что указывает на увеличение протяженности зонных хвостов и степени неупорядоченности. Установлено, что концентрация стабильных центров окраски зависит от содержания оксида свинца и варьируется в диапазоне  $1,5 \div 3,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Присутствие в стеклах ТФ-100 и ТФ-200 примеси диоксида церия приводит к уменьшению времени жизни указанных центров и эффективности их генерации под действием электронного пучка.

Полученные результаты позволяют заключить, что вследствие сложного состава стекол класса ТФ, включающего элементы переменной валентности, предполагаемая интерпретация природы центров свечения и, следовательно, механизм ФЛ стекол носят неоднозначный характер. В этой связи на следующем этапе работы целесообразно провести исследования электронной структуры и люминесцентных свойств модельных стекол простого состава.

В **Главе 4** исследуются закономерности формирования электронной структуры свинцово-силикатных стекол, а также рассматриваются процессы излучательной релаксации электронных возбуждений.

На основе экспериментальных и расчетных данных для стекол и кристаллов системы  $PbO-SiO_2$  с переменным содержанием оксида свинца установлены особенности формирования и природа локализованных электронных состояний хвостов энергетических зон. Моделирование спектра электронных состояний кристаллов  $PbSiO_3$  и  $Pb_2SiO_4$  показало, что потолок валентной зоны метасиликата формируется гибридованными 2р-состояниями немостикового кислорода (NBO, фрагмент  $Pb-O-Si$ ) и Pb 6s-состояниями, тогда как ВЗ ортосиликата состоит из 2р-состояний металл-кислорода (MBO, фрагмент  $Pb-O-Pb$ ), глубже примешиваются уровни NBO. Дно зоны проводимости преимущественно Pb 6р-состояниями. Соответствие расчетных значений (3,12 эВ для  $PbSiO_3$  и 2,91 эВ для  $Pb_2SiO_4$ ) и

экспериментально определенной величины оптической щели ( $E_g^{opt} = 3,0$  эВ для стекла  $50\text{PbO} \cdot 50\text{SiO}_2$  и  $E_g^{opt} = 2,9$  эВ для стекла  $65\text{PbO} \cdot 35\text{SiO}_2$ ) свидетельствует о корректности использования расчётных данных кристаллов для интерпретации спектра электронных состояний стеклообразных аналогов.

Концентрационные зависимости интенсивности полос рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской абсорбции (рис.1) и фотолюминесценции (рис. 2) стекол  $\text{PbO-SiO}_2$  указывают на взаимосвязь между характером взаимодействия атомов кислорода с ближайшим окружением и природой верхней части валентной полосы. В малосвинцовых ( $\text{PbO} < 50$  мол. %) стеклах в вершине валентной зоны (ВЗ) доминируют  $6s$ -уровни свинца. В области инверсии ( $0,50 < x < 0,65$ ) хвостовые состояния ВЗ образованы смешанными состояниями  $\text{Pb}6s$  и  $\text{NBO}2p$ . Краевые валентной полосы многосвинцовых ( $\text{PbO} > 65$  мол. %) стекол формируется преимущественно  $2p$ -состояниями  $\text{MBO}$  и  $\text{NBO}$ .

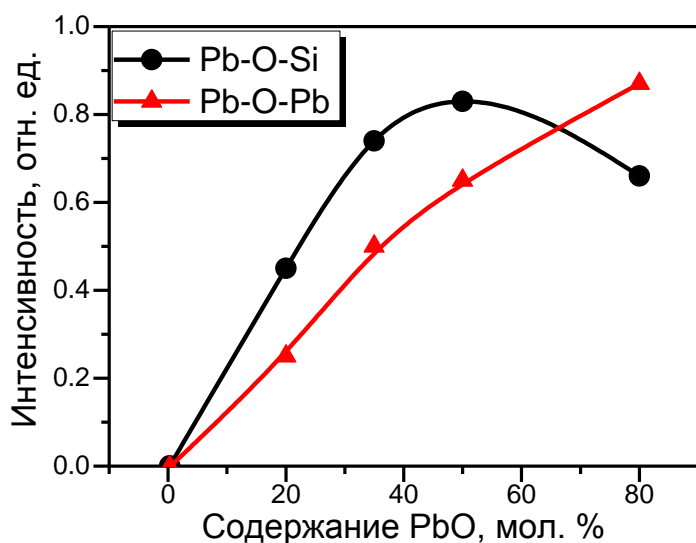


Рис. 1. Концентрационная зависимость интенсивности полос рентгеновского поглощения немостикового и металл-мостикового кислорода из рентгеновских спектров поглощения .

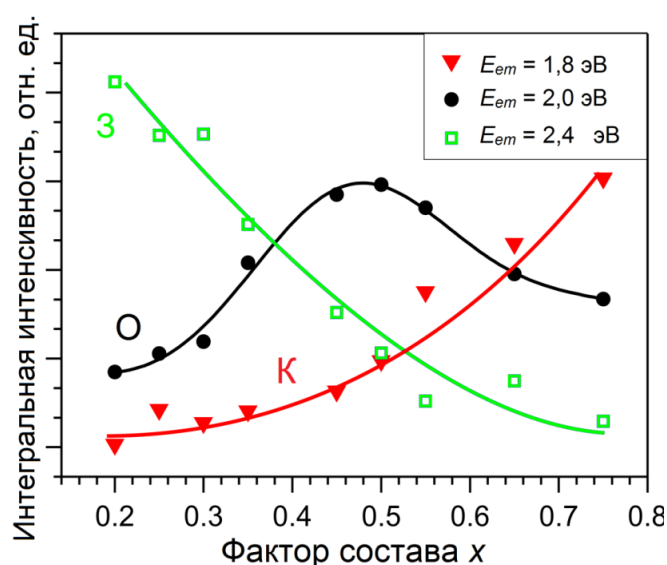


Рис. 2. Зависимость интенсивности Красной, Оранжевой и Зелёной компонент спектра ФЛ от состава стекла

Экспериментально наблюдаемые полосы фотолюминесценции 2,55 и 2,8 эВ могут быть интерпретированы как излучательные  $6p \rightarrow 6s$  переходы между локализованными состояниями иона свинца в положениях модификатора и активатора, соответственно. Полосы ФЛ 1,8 и 2,0 эВ соответствуют  $Pb6p \rightarrow MBO2p$  и  $Pb6p \rightarrow NBO2p$  переходам. В отличие от модельных стекол, полоса ФЛ 3,0 эВ, регистрируемая в многокомпонетных стеклах ТФ-класса, объясняется локальным взаимодействием  $Pb^{2+}$  с ионами  $K^+$ .

В рамках аппроксимации температурных зависимостей ФЛ интегральным законом Мотта показано присутствие распределения центров свечения по энергии активации температурного тушения. Установлено, что для инвертных стекол ( $PbO > 50\%$ ) с повышенной степенью структурного беспорядка наблюдается резкое уменьшение эффективности излучательных переходов между локализованными состояниями, что проявляется в сдвиге максимума распределения энергии активации в низкотемпературную область.

**Пятая глава** содержит результаты исследований электронно-облученных модельных и промышленных свинцово-силикатных стекол.

Изучены закономерности радиационного дефектообразования свинцово-силикатных стекол под воздействием импульсных и стационарных электронных пучков. В зависимости от параметров электронных пучков образуются стабильные и нестабильные радиационные центры, ассоциированные с ионами свинца в различных структурных позициях.

В полученных спектрах короткоживущего оптического поглощения могут быть выделены полосы с максимумами 1,65 эВ (полуширина  $FWHM = 0,65$  эВ) и 2,30 эВ ( $FWHM = 0,65$  эВ). При увеличении концентрации свинца наблюдается рост интенсивности первой полосы 1,65 эВ относительно второй. При переходе от малосвинцовых образцов к многосвинцовым наблюдается увеличение оптической плотности (рис. 3), отражающее рост интенсивности обеих полос.

Независимо от природы нестабильных центров окраски, инверсия ближнего порядка стекол приводит к резкому повышению интенсивности оптического поглощения (рис. 3). Тот факт, что в спектре многосвинцовых стекол доминирует

полоса 1,65 эВ, указывает на связь соответствующих центров с сеткообразующими свинцово-кислородными структурными единицами. Под действием импульсного пучка электронов возникновения стабильных модификаций радиационных центров не происходит. Перестройка ближнего порядка при изменении состава стекла также не создает новых полос поглощения и не влияет на время жизни возбужденных состояний, однако структурная инверсия повышает оптическую «чувствительность» стекол к воздействию электронного облучения. Совершенно очевидно, что последнее обстоятельство есть следствие изменения структурной функции атомов свинца в матрице стекла.

Под воздействием импульсного электронного пучка наносекундной длительности с энергией 250 кэВ в модельных и многокомпонентных стеклах свинцово-силикатной системы формируются короткоживущие электронные  $Pb^{2+}/e^-$  и дырочные  $Pb^{2+}/h^+$  центры. Кинетика релаксации центров носит сложный характер и содержит участки с микро и миллисекундной длительностью (рис. 4). Механизм образования и распада центров обусловлен кратковременным нарушением регулярной связи NBO – Pb, а также частично генерацией свободных электронов и дырок и их рекомбинацией.

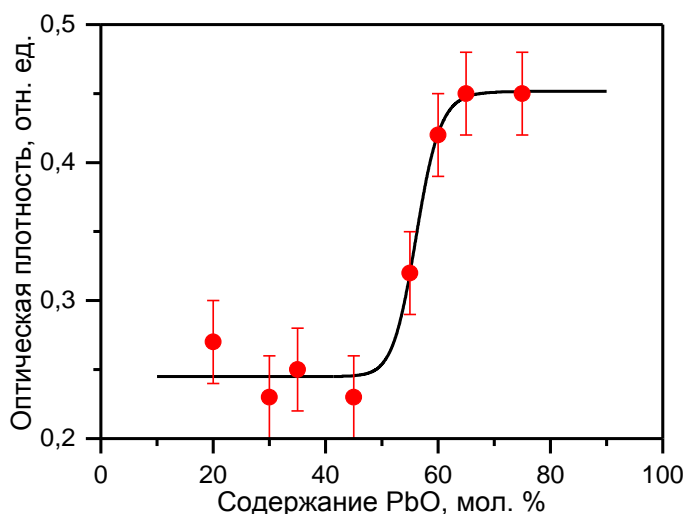


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от состава стекла при  $T = 295$  К

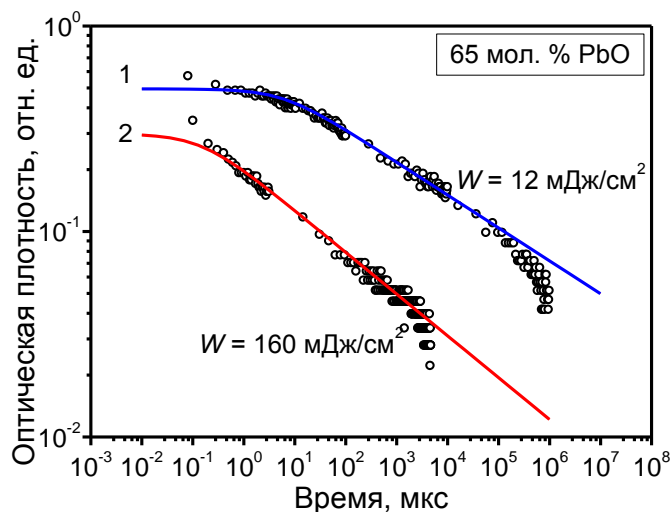


Рис. 4. Кинетики спада оптической плотности при 2,0 эВ при  $T = 295$  К и различной мощности излучения. Точки – эксперимент, линии – аппроксимация

Идентифицированы стабильные парамагнитные и оптические  $\text{Pb}^{2+}/\text{e}^-$  и  $\text{Pb}^{2+}/\text{h}^+$  центры, возникающие при воздействии мощного стационарного пучка (10 МэВ) и рентгеновского излучения. Стабилизация центров происходит в результате пространственного разделения и последующей термализации возбужденных носителей заряда на локализованных состояниях хвостов энергетических зон.

Установлено, что с повышением температуры (рис. 5) одновременно с уменьшением амплитуды сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) происходит сужение линии и сдвиг эффективного g-фактора с 1,99 до 2,01. Обнаруженные эффекты интерпретированы в рамках представления о наличии широкого распределения по температурной стабильности центров одного типа, вследствие неэквивалентности их структурно-энергетических параметров. Отметим, что электронно-индуцированные центры стабильны до тех же температур, что и  $\gamma$ -индуцированные, что подтверждает одинаковую природу их происхождения.

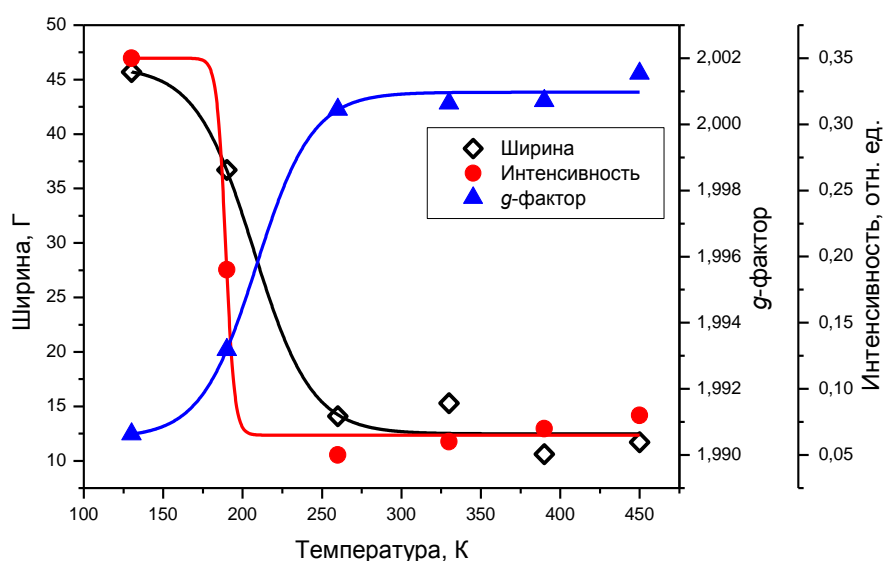


Рис. 5. Температурная зависимость параметров ЭПР-сигналов образца ТФ-8, после воздействия рентгеновским излучением

Установлено, что центры оптического поглощения (ОП) образующиеся в промышленных стеклах аналогичны таковым в бинарной системе. Обнаруженное влияние  $\text{CeO}_2$  на время жизни и эффективность образования центров в стеклах ТФ радиационно-стойкой серии по сравнению с основной следует рассматривать как доказательство ионизационного механизма образования центров и повышенной радиационной устойчивости таких стекол к воздействию электронных пучков. В тоже время исследование короткоживущих центров окраски показало слабую устойчивость свинцово-силикатных стекол двойной и многокомпонентной систем к

образованию центров по ударному механизму и необходимость модификации матрицы стекла для повышения радиационно-оптической устойчивости таких стекол к корпускулярному воздействию.

**Шестая глава** посвящена исследованию локальной атомной и электронной структуры и радиационной стойкости стекол тройной системы BeO-PbO-SiO<sub>2</sub>.

Недостатком радиационно-защитных систем на основе стекол PbO-SiO<sub>2</sub> является малое сечение рассеяния ускоренных частиц и устойчивость связей Pb – O по отношению к корпускулярному излучению, что определяет их неприменимость в качестве нейтроностойких и нейтронозащитных покрытий. Интересным представляется комбинация защиты от фотонного и корпускулярного излучения внутри одного объекта. В качестве одного из путей решения такой задачи возможным представляется добавление бериллиевой компоненты в состав стекол.

Неаддитивный характер концентрационных зависимостей физических характеристик (рис. 6 – рис. 8) стекол системы BeO-PbO-SiO<sub>2</sub>, свидетельствует о глубоких структурных преобразованиях при изменении содержания BeO. Указанные зависимости можно разделить на две концентрационные области, принципиально различающиеся структурным состоянием атомов свинца и бериллия.

В стеклах с малым содержанием BeO (область I, до 15 мол. %) свинец играет роль модификатора, а электронное строение стекол близко к малосвинцовым стеклам двойной системы. В стеклах с большим содержанием BeO (область II, более 15 мол. %) происходят структурные преобразования, свидетельствующие о формировании комплексной сетки стекла с участием бериллиево-кислородных структурных фрагментов.

Рентгеноэлектронные спектры валентной полосы стекол отражают модификацию зонных хвостов локализованных состояний при введении BeO, что проявляется в увеличении их протяженности, соответствующем изменении энергии Урбаха ( $E_U$ ) и ширины энергетической щели.



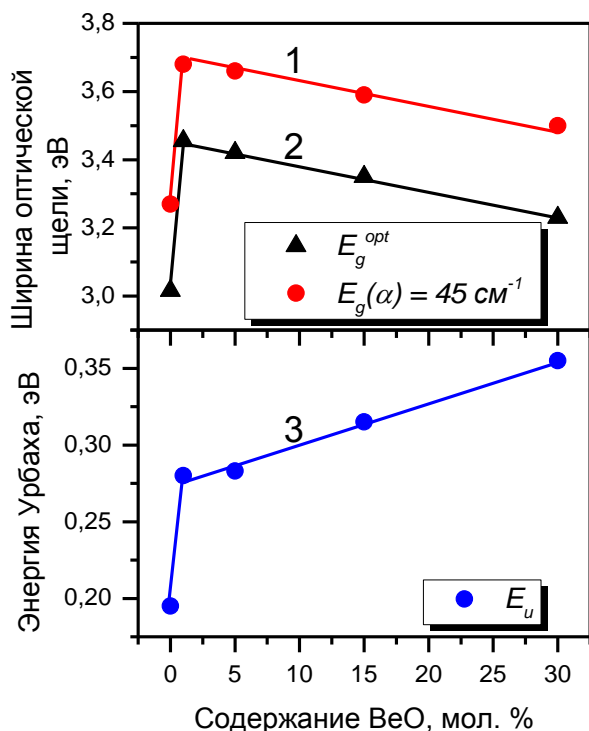


Рис. 6. Влияние концентрации ближнего порядка на энергетические характеристики: оптической щели  $E_g$  при  $\alpha = 45 \text{ см}^{-1}$  (1); оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{opt}$  по Тауцу (2); параметра  $E_U$  функции Урбаха (3).

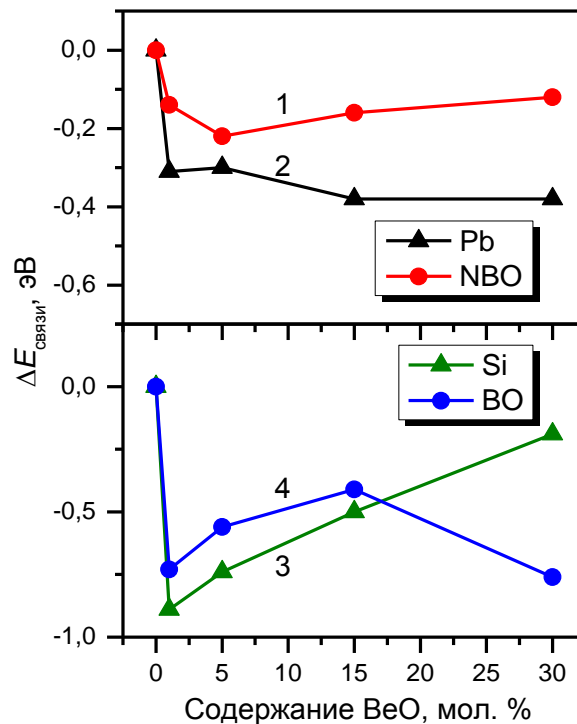


Рис. 7. Концентрационные зависимости разностей энергий связи РФЭС линий исходного стекла 50PbO-50SiO<sub>2</sub> и стекол BeO-PbO-SiO<sub>2</sub>: (1) – 1 немостикового кислорода, (2) – 4f свинца, (3) – 2p кремния и (4) – 1s мостикового кислорода

Линейная взаимосвязь энергии Урбаха  $E_U$  и радиуса атомной корреляции (рис. 9) отражает неизменность типа оптических абсорбционных переходов во всем интервале составов бериллийсодержащих свинцово-силикатных стекол. Спектрально-люминесцентные свойства и природа центров стекол тройной системы аналогичны таковым для малосвинцовой бинарной системы ( $< 50 \text{ мол. \% PbO}$ ) и связаны с локализованными 6s и 6p состояниями ионов  $\text{Pb}^{2+}$ .

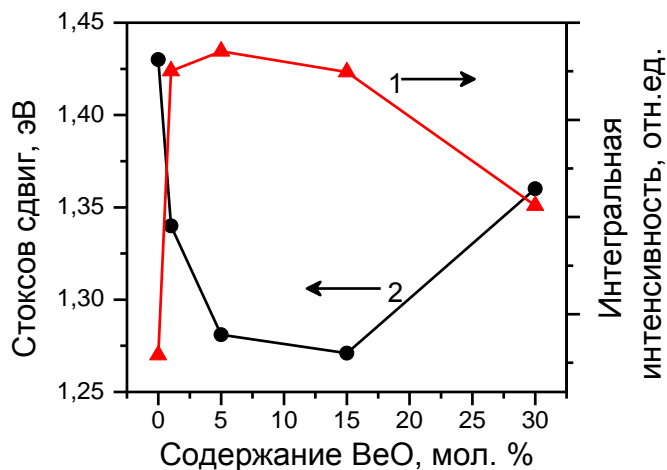


Рис. 8. Концентрационные зависимости интенсивности ФЛ (1) и стоксова сдвига ФЛ (2).

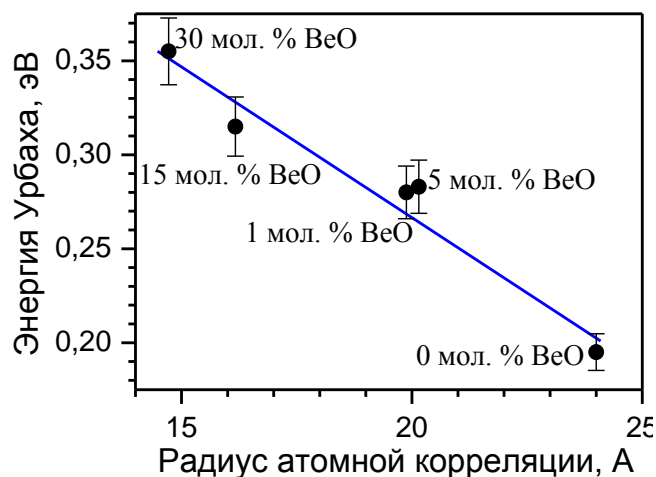


Рис. 9. Взаимосвязь параметра  $E_U$  и радиуса атомной корреляции

Воздействие потоков быстрых нейтронов на стекла системы BeO-PbO-SiO<sub>2</sub> приводит к росту неупорядоченности матрицы стекла и сдвигу края собственного поглощения в низкоэнергетическую область (рис. 10). По данным рентгеноэлектронной спектроскопии основные радиационные повреждения связаны с нарушением регулярных Pb – MBO и Pb – NBO связей. Оптимальными с точки зрения радиационной стойкости являются составы, попадающие в область I, что связано с увеличением степени полимеризации в структуре стекла и, соответственно, с уменьшением числа Pb – O связей.

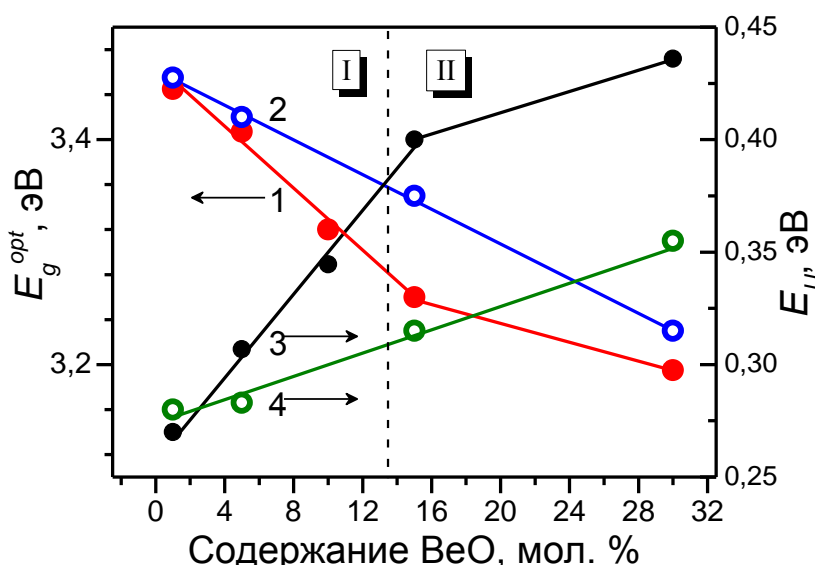


Рис. 10 Влияние содержания BeO на энергетические характеристики: (1),(2) – оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g^{opt}$  по Тауцу; (3),(4) – энергия Урбаха  $E_U$ . (1),(3) – после воздействия быстрыми нейтронами; (2),(4) – до облучения

Предложен механизм повышения радиационной устойчивости свинцово-силикатных стекол к воздействию пучков ускоренных частиц (нейтронов и электронов), основанный на модификации кремнекислородной подрешетки стекла при введении оксида бериллия за счёт встраивания бериллиево-кислородных фрагментов, характеризующихся быстрым восстановлением поврежденных Be – O связей. Экспериментально установленные закономерности радиационно-индуцированных эффектов и их интерпретация для стекол системы BeO-PbO-SiO<sub>2</sub> согласуются с существующими представлениями о двойственной роли ионов-интермедиатов (Be<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) в стеклообразных средах различного вида.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Основные результаты проведенной работы заключаются в следующем:

1. На примере свинцово-силикатных стекол простого и сложного состава показано, что состояния свинца доминируют в формировании электронного спектра в области хвостов энергетических зон. Можно выделить две области составов (соответственно, малосвинцовые и многосвинцовые стекла), различающихся природой и свойствами локализованных электронных состояний.
2. На основе экспериментальных и расчётных данных определен вклад состояний O2p в верхнюю часть валентной зоны стекол системы PbO-SiO<sub>2</sub> в зависимости от состава. Показано, что края энергетических зон модельных бинарных стекол с содержанием PbO менее 50 мол. % сформированы 6p- и 6s-состояниями атомов свинца. Переход в многосвинцовую область приводит к изменению доминирующего типа кислородной связи BO на NBO и MBO, что приводит к модификации вершины ВЗ в результате образования смешанных Pb6s- и NBO2p-состояний.
3. На основе закономерностей ФЛ модельных стекол системы PbO-SiO<sub>2</sub> обнаружено, что люминесценция осуществляется с участием нескольких структурно-неэквивалентных центров свечения, возбуждаемых фотонами с энергией, соответствующей межзонным переходам (3,9 эВ). Установлена корреляционная связь между составом стекол, типом кислородсодержащих структурных фрагментов, природой полос ФЛ локализованных состояний. Предложена схема излучательных переходов с участием «почти свободного» иона

$\text{Pb}^{2+}$  (2,55 эВ) и свинцово-кислородных центров, подобных NBO в щёлочно-силикатных стеклах (1,8 и 2,0 эВ).

4. Температурная зависимость фотолюминесценции (полосы 2,0 и 2,55 эВ) интерпретируется в предположении существования распределения центров свечения по энергии активации тушения. При переходе в многосвинцовую область инверсия ближнего порядка в стекле приводит к резкому возрастанию структурного разупорядочения и к формированию центров люминесценции, испытывающих интенсивное тушение при пониженных температурах.

5. На основе совокупности спектральных исследований системы  $\text{BeO-PbO-SiO}_2$  предложена энергетическая модель нового класса радиационно-стойких стекол. Атомы бериллия встраиваются в сетку стекла в форме  $[\text{BeO}_4]$  тетраэдров, изменяя соотношение между типами сеткообразующих структурных мотивов. Искажение металл-мостикового и немостикового кислородных мотивов приводит к увеличению ширины запрещённой зоны. Увеличение содержания оксида бериллия приводит к искажению мостиковых кислородных фрагментов, что вызывает увеличение ширины хвостов локализованных состояний. При концентрациях больше 15 мол. %  $\text{BeO}$  формирует собственную сетку стекла. В этом случае оксид свинца также выступает в качестве стеклообразователя, что приводит к росту статического разупорядочения и сдвигу края собственного поглощения в низкоэнергетическую область.

6. Облучение стекол пучками электронов приводит к образованию семейства стабильных и короткоживущих электронных ( $\text{Pb}^{2+}/\text{e}^-$ ) и дырочных ( $\text{Pb}^{2+}/\text{h}^+$ ) центров. Рекомбинационные процессы в сетке стекла с участием короткоживущих центров обусловлены обратимым нарушением регулярных  $\text{O-Pb}$  связей. Стабильные центры указанного типа образуются преимущественно при пространственном разделении носителей заряда и последующей термализации возбужденных электронов и дырок на локализованных состояниях.

7. Для стекол системы  $\text{BeO-PbO-SiO}_2$  обнаружен эффект повышения радиационно-оптической устойчивости, обусловленный встраиванием  $[\text{BeO}_4]$  тетраэдров в свинцово-силикатную стеклу и дополнительным увеличением степени её

полимеризации. В нейтронно-облученных бериллийсодержащих стеклах происходит радиационно-индуцированное преобразование спектра электронных состояний аморфной матрицы, сопровождающееся уменьшением ширины запрещенной зоны и увеличением степени структурного беспорядка.

В заключение автор выражает глубокую благодарность своему научному консультанту А.Ф. Зацепину за предложенную тематику работы, планирование экспериментов и продуктивное обсуждение результатов.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алукер, Э. Д. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галоидных кристаллах / Э. Д. Алукер, В. В. Гаврилов, Р. Г. Дейч, С. А. Чернов – Рига. : Зинатне, 1987. – 183 с.
2. Александров, А. Б. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочно-галоидных кристаллов / А. Б. Александров, Э. Д. Алукер, И. А. Васильев, А. Ф. Нечаев, С. А. Чернов – Рига. : Зинатне, 1989. – 244 с.
3. Лущик, Ч. Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик – М. : Наука, 1989. – 264 с.
4. Зацепин, А. Ф. Фотоэлектронная спектроскопия  $E'$ -центров в кристаллическом и стеклообразном диоксиде кремния/ А.Ф.Зацепин, Д. Ю. Бирюков, В. С. Кортон // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48.– № 2. –С. 229-238.
5. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С.Кортон, А.Е.Ермаков, А.Ф.Зацепин, М.А.Уймин,С. В. Никифоров, А. А. Мысик, В. С. Гавико //Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50 – № 5. – С. 916-920.
6. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис; перевод с англ. Подред. Б. Т. Коломийца – М. :Мир, 1974. – 472 с. – Переводизд.: Electronic processes in non-crystalline materials / N. F. Mott, E. A. Davis. Oxford, 1971.
7. Fabrication and optical properties of lead silicate glass holey fibers / H. Ebendorff Heidepriem, P. Petropoulos, R. Moore, K. Frampton, D. J. Richardson, T. M. Monro // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – Vol. 345&346. – P. 293-296.

8. Dogan, N. Optical and solar parameters of irradiated lead-alkali-silicate glass / N. Dogan, A. B. Tugrul // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2001. – Vol. 69. – P. 241-250.
9. Dogan, N. Dosimetric evaluation of gamma doses using irradiated lead-alkali-silicate glass/ N. Dogan, A. B. Tugrul // Radiation Measurements. – 2001. – V. 33. – P. 211-216.
10. Wiza, J. L. Microchannel plate detectors / J. L. Wiza // Nuclear Instruments and Methods. – 1979. – Vol. 162 – № 1-3. – P. 587-601.
11. Photoluminescence and structural studies on  $\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$  glasses / V. K. Shirkhande, V. Sudarsan, G. P. Kothiyal, S. K. Lulshreshtha // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 1341-1345.
12. Pacchioni, G. Defects in  $\text{SiO}_2$  and related dielectrics: science and technology //G. Pacchioni, L. Skuja, and D.L. Griscom (eds.) – Netherlands :Kluver Academic Publishers, 2000. – 611 p.

### **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК.

1. Stationary and nonstationary absorption in lead silicate glasses with short-range order inversion / A. F. Zatsepin, A. I. Kukhareenko, D. A. Zatsepin, Yu. V. Shchapova, V. Yu. Yakovlev, S. O. Cholakh, I. S. Zhidkov // Optical Materials. – 2011. –Vol. 33. – P. 601-606.
2.  $\text{Pb}^+$  implanted  $\text{SiO}_2$  probed by soft x-ray emission and absorption spectroscopy / D. A. Zatsepin, A. Hunt, A. Moewes, E. Z. Kurmaev, N. V. Gavrilov, I. S. Zhidkov, S. O. Cholakh // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – Vol. 357. – P. 3381 3384.
3. An intrinsic luminescence in binary lead silicate glasses / A. F. Zatsepin, I. S. Cholakh, A. I. Kukhareenko, D. A. Zatsepin, M. P. Andronov, S. O. Cholakh // Optical Materials. – 2012. –Vol. 34. – P. 807-811.
4. Kinetics of short-living optical absorption in binary lead silicate glasses / I. S. Zhidkov, A. F. Zatsepin, A. I. Kukhareenko, V. Yu. Yakovlev, S. O. Cholakh // Известия ВУЗов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 11/3. – С. 264-267.

Прочие публикации.

5. Спектральные свойства края фундаментального поглощения тяжелых флинтов / И. С. Жидков, А. И. Кухаренко, А. Ф. Зацепин, С. О. Чолах // Материалы Семнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-17, Екатеринбург): Сборник тезисов докладов. Екатеринбург: издательство АСФ России, 2011. – Т. 1. – С.102-103.
6. Zhidkov, I. S. An intrinsic luminescence in binary lead silicate glasses / I. S. Zhidkov // Abstract book of the 3rd Russian-German Travelling Seminar, Moscow, Ekaterinburg, Novosibirsk from October 1 to 14, 2011. Ekaterinburg: ISSC, Ural Branch of the RAS, 2011. – P.53-55.
7. Kinetics of short-living optical absorption in binary lead silicate glasses / I. S. Zhidkov, A. F. Zatsepin, A. I. Kukharenko, V. Yu. Yakovlev, S. O. Cholakh // 3rd International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Abstracts. Abstract book. Tomsk: TPU publishing, 2012. – P. 56-57.
8. Локальная структура стекол  $\text{BeO-PbO-SiO}_2$  по данным РФЭС / А. А. Кучеров, И. С. Жидков, А. Ф. Зацепин, С. О. Чолах // Сборник тезисов, материалы Двдцдтой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-20, Ижевск): Материалы конференции, тезисы докладов: В 1 т. Екатеринбург – Ижевск: издательство АСФ России, 2014. – Т. 1. – С. 133.
9. Парамагнитные центры ( $\text{Pb}^{2+}/\text{h}^+$ ) в электронно-облученных стеклах ТФ / Н. Г. Макарова, И. С. Жидков, А. Ф. Зацепин, С. Ф. Конев, С. О. Чолах // Сборник тезисов, материалы Двдцдтой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-20, Ижевск): Материалы конференции, тезисы докладов: В 1 т. Екатеринбург – Ижевск: издательство АСФ России, 2014. – Т. 1. – С. 135.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ЭВ – электронное возбуждение;

ТФ – тяжёлый флинт;

ФЛ – фотолюминесценция;

УФ – ультрафиолетовый;

ВО – bridging oxygen, мостиковый кислород;

NBO – non-bridging oxygen, немостиковый кислород;

MBO – metal-bridging oxygen, металл-мостиковый кислород;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

ВЗ – валентная зона;

FWHM – full width at half maximum, полуширина линии

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;

ОП – оптическое поглощение;